

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-324835

(43)公開日 平成10年(1998)12月8日

(51)IntCl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 9 D 11/02

C 0 9 D 11/02

B 4 1 J 2/01

B 4 1 M 5/00

E

B 4 1 M 5/00

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平10-77493

(22)出願日 平成10年(1998)3月25日

(31)優先権主張番号 特願平9-72217

(32)優先日 平9(1997)3月25日

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72)発明者 太 田 等

長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72)発明者 北 村 和 彦

長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72)発明者 谷 口 誠

長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(74)代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

(54)【発明の名称】 カチオン性水溶性樹脂を含んでなるインク組成物

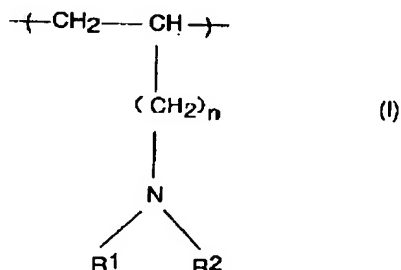
(57)【要約】

は2を表す)

【課題】 耐水性、耐光性に優れ、かつにじみの少ない、とりわけ色間にじみの少ない画像が実現できるインクジェット記録用インク組成物を提供すること。

【解決手段】 下記の式(I)で表される繰り返し単位を含んでなるカチオン性水溶性樹脂を含んだインク組成物によれば、耐水性、耐光性に優れ、かつにじみの少ない、とりわけ色間にじみの少ない画像が実現できる。

【化1】

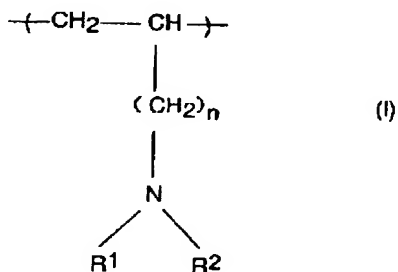


(上記式中、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は、同一でも異なってもよく、水素原子または $\text{C}_{1-6}$ アルキル基を表すが、両者が同時に水素原子を表すことはなく、 $n$ は0、1、また

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルカリ可溶性の着色剤と、水溶性有機溶剤と、水と、カチオン性水溶性樹脂とを少なくとも含んでなるインク組成物であって、前記カチオン性水溶性樹脂が下記の式 (I) で表される繰り返し単位を含んでなるものである、インク組成物。

## 【化 1】



(上記式中、

R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、同一でも異なっていてもよく、水素原子またはC<sub>1-5</sub>アルキル基を表すが、両者が同時に水素原子を表すことはなく、

nは0、1、または2を表す)

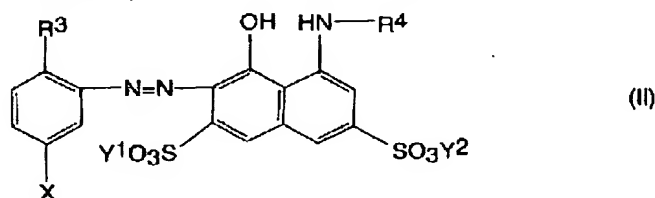
【請求項 2】 前記カチオン性水溶性樹脂の平均分子量が300～10,000の範囲である、請求項 1 に記載のインク組成物。

【請求項 3】 前記カチオン性水溶性樹脂が酸付加塩である、請求項 1 あるいは 2 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 4】 さらに塩基性物質を含んでなる、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 5】 前記塩基性物質が、アルカリ金属類あるいはアルカリ土類金属類の水酸化物である、請求項 1 ～ 4 30 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 6】 前記式 (I) で表される繰り返し単位において、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>が共にメチル基を表す、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載のインク組成物。



(上記式中、

R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、水素原子、C<sub>1-5</sub>アルキル基、アリール基、C<sub>1-5</sub>アルコキシ基、フェノキシ基もしくはその誘導体、トリアジン環もしくはその誘導体、カルボキシル基もしくはその塩、またはスルホン基もしくはその誘導体を表し、

Xは水素原子またはハロゲン原子を表し、

Y<sup>1</sup>およびY<sup>2</sup>は、同一でも異なっていてもよく、アルカリ金属原子、アンモニウム、またはC<sub>1-5</sub>アルキルアンモニウムを表す。)

\*【請求項 7】 前記式 (I) で表される繰り返し単位において、nが1を表す、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 8】 前記水溶性有機溶剤が、水よりも蒸気圧の小さなものである、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 9】 前記水溶性有機溶剤を、インク全量に対して5～50重量%の範囲で含んでなる、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載のインク組成物。

10 【請求項 10】 前記着色剤が、染料または顔料である、請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 11】 前記カチオン性水溶性樹脂以外の水溶性樹脂をさらに含んでなる、請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載のインク組成物。

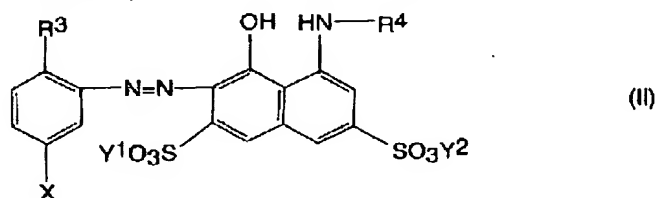
【請求項 12】 ブラックインク、イエローインク、シアンインクおよびマゼンタインクを少なくとも含んでなるインクセットであって、インク組成物が請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載のインク組成物であり、かつブラックインクがC. I. ダイレクトブラック 19、35、154、168、171、195、C. I. フードブラック 2 からなる染料群から選ばれる着色剤を含んでなり、

イエローインクがC. I. ダイレクトイエロー 50、55、86、132、142、144、C. I. アシッドイエロー 23 からなる染料群から選ばれる着色剤を含んでなり、

シアンインクがC. I. ダイレクトブルー 86、87、199、C. I. アシッドブルー 9、249 からなる染料群から選ばれる着色剤を含んでなり、

さらにマゼンタインクがC. I. ダイレクトレッド 9、227、C. I. アシッドレッド 52、289 および下記構造式 (II) で表される染料群から選ばれる着色剤を含んでなるものである、インクセット。

## 【化 2】



【請求項 13】 第一のインク組成物または第一のインク組成物群と第二のインク組成物または第二のインク組成物群とを含んでなるインクセットであって、

第一のインク組成物が請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載のインク組成物であり、

第二のインク組成物が、アニオン性物質を少なくとも含んでなるインク組成物である、インクセット。

【請求項 14】 前記第一のインク組成物群がイエローインク、マゼンタインク、およびシアンインクであり、

50 前記第二のインク組成物がブラックインクである、請求

項 1 3 に記載のインクセット。

【請求項 1 5】前記第一のインク組成物がブラックインクであり、

前記第二のインク組成物群がイエローインク、マゼンタインク、およびシアンインクである、請求項 1 3 に記載のインクセット。

【請求項 1 6】前記第二のインク組成物のアニオン性物質がアニオン性水溶性樹脂である、請求項 1 3 ～ 1 5 のいずれか一項に記載のインクセット。

【請求項 1 7】前記第二のインク組成物の着色剤が顔料 10 である、請求項 1 6 に記載のインクセット。

【請求項 1 8】前記第二のインク組成物のアニオン性物質が、アニオン性の官能基をその表面に有する顔料である、請求項 1 3 ～ 1 5 のいずれか一項に記載のインクセット。

【請求項 1 9】インク組成物を付着させて記録媒体に画像形成を行う記録方法であって、インク組成物として請求項 1 ～ 1 1 のいずれか一項に記載のインク組成物または請求項 1 2 ～ 1 8 のいずれか一項に記載のインクセットのインク組成物を用いる、記録方法。

【請求項 2 0】インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて画像形成を行うインクジェット記録方法であって、インク組成物として請求項 1 ～ 1 1 のいずれか一項に記載のインク組成物または請求項 1 2 ～ 1 8 のいずれか一項に記載のインクセットのインク組成物を用いる、記録方法。

【請求項 2 1】請求項 1 9 または 2 0 に記載の記録方法によって記録が行われた、記録物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の背景】

#### 発明の分野

本発明は、インクジェット記録に好ましく用いられるインク組成物に関する。

#### 【0 0 0 2】背景技術

インク組成物によって得られた印刷画像において、良好な耐水性、耐光性を有し、さらににじみの少ない画像を実現できることは重要である。

【0 0 0 3】良好な耐水性を実現するためには、以下に例示するように、従来カチオン性樹脂とアニオン性染料 40 とが組み合わせて用いられてきた。

【0 0 0 4】例えば、特開昭 6 2 - 1 1 9 2 8 0 号公報には、ヒドロキシエチル化ポリエチレンイミンポリマーと染料成分とからなるインクが開示されており、このような組み合わせで耐水性が発現されるとしている。

【0 0 0 5】また、特公平 7 - 9 1 4 9 4 号公報には、ヒドロキシアルキル化ポリアリルアミンポリマーと染料からなるインクが開示されており、この組み合わせで耐水性が発現するとしている。

【0 0 0 6】しかし、上記した 2 つのインクでは、使用 50

するポリマーに親水性の高いヒドロキシアルキル基が置換されているため、画像の十分な耐水性を確保するという点で、さらに改善が必要とされる。

【0 0 0 7】また、特開平 2 - 2 5 5 8 7 6 号、特開平 2 - 2 9 6 8 7 6 号、および特開平 3 - 1 8 8 1 7 4 号各公報には、分子量 3 0 0 以上の 1 級アミン基を有するポリアミンと、アニオン染料と、安定性付与剤とからなるインク組成物が開示されている。ここでは、1 級アミンとアニオン染料の組み合わせにおいて耐水性が発現され 10 るとしている。

【0 0 0 8】さらに、特開平 7 - 3 0 5 0 1 1 号公報には、塩基性水溶性高分子と、揮発性塩基をカウンターイオンとするアニオン染料と、揮発性塩基をカウンターイオンとする緩衝剤とからなる水性インクが開示されている。揮発性塩基によりインク中における高分子の解離を抑制し、紙上では揮発性塩基を蒸発させて高分子と染料間の造塩反応を進行させて、耐水性を得るとされている。

【0 0 0 9】また、特開昭 6 2 - 2 3 8 7 8 3 号公報には、ジアリルアミン酸塩およびモノアリルアミン酸塩のホモポリマーあるいは両者のコポリマーを含むインク 20 ジェット記録用紙が開示されている。この記録媒体上で、ポリマーと染料との不溶化反応を生じさせ、耐水性を得ているとされている。

【0 0 1 0】しかし、上記したインク組成物の中には、耐光性においてさらに改善が必要とされるものがある。例えば、特開平 2 - 2 5 5 8 7 6 号、特開平 2 - 2 9 6 8 7 6 号、および特開平 3 - 1 8 8 1 7 4 号各公報の実施例にカチオン性樹脂として具体的に示されているポリエチレンイミンを用いた場合は、この樹脂が染料に強く 30 アタックして、例えばインクを高温放置した場合に染料の分解が生じたり、印刷物の光分解を促進して染料単独のインクより耐光性を低下させることがある。

【0 0 1 1】また、特開平 7 - 3 0 5 0 1 1 号公報に示されている、カチオン性樹脂を含む記録媒体を用いる記録方法では、そもそもインクに耐水性がないため、これ以外の記録媒体を用いた場合、画像に十分な耐水性が発現しない。

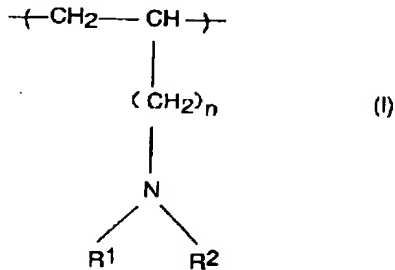
【0 0 1 2】さらに、にじみの少ない画像、とりわけ 2 色以上のインクを用いた場合、その色間で生じるにじみ 40 (ブリード)を防止することも重要となる。

【0 0 1 3】

【発明の概要】本発明者らは、今般、特定構造のカチオン性水溶性樹脂を含んだインク組成物によって、耐水性、耐光性に優れ、かつにじみの少ない画像が実現できるとの知見を得た。本発明は、かかる知見に基づくものである。従って、本発明は、耐水性、耐光性に優れ、かつにじみの少ない、とりわけ色間ににじみの少ない画像が実現できるインク組成物の提供をその目的としている。特に本発明は、インクジェット記録方法に好ましく用い 50

られるインク組成物の提供をその目的としている。そして本発明によるインク組成物は、アルカリ可溶性の着色剤と、水溶性有機溶剤と、水と、カチオン性水溶性樹脂とを少なくとも含んでなるインク組成物であって、前記カチオン性水溶性樹脂が、下記の式 (I) で表される繰り返し単位を含んでなるものである。

【化 3】



(上記式中、 $R^1$ および $R^2$ は、同一でも異なってもよく、水素原子または $C_{1-6}$ アルキル基を表すが、両者が同時に水素原子を表すことはなく、 $n$ は0、1、または2を表す)

【0014】

【発明の具体的説明】

#### インク組成物

本発明によるインク組成物は、インク組成物を用いた記録方式に用いられる。インク組成物を用いた記録方式とは、例えば、インクジェット記録方式、ペン等による筆記具による記録方式、その他各種の記録方式が挙げられる。特に本発明によるインク組成物は、インクジェット記録方法に好ましく用いられる。

【0015】本発明によるインク組成物は、基本的に、アルカリ可溶性の着色剤と、水溶性有機溶剤と、水と、カチオン性水溶性樹脂とを少なくとも含んでなり、ここでカチオン性水溶性樹脂とは、前記の式 (I) で表される繰り返し単位を含んでなるものである。

【0016】本発明において、このカチオン性水溶性樹脂は、インク組成物中では安定的に溶解している。このインクを記録媒体上に付着させると、カチオン性水溶性樹脂は着色剤と静電的な相互作用を生じ、一方でこの樹脂は記録媒体とも相互作用を生じ、記録媒体上に安定的に固定され得る。記録媒体への樹脂の固定化に伴い、着色剤も樹脂と共に記録媒体に固定され、画像の耐水性が付与されと考えられる。また、着色剤が記録媒体に良好に固定される結果、にじみの少ない画像が実現できると考えられる。

【0017】本発明に用いるカチオン性水溶性樹脂は、式 (I) において、 $R^1$ および $R^2$ は、同一でも異なってもよく、水素原子または $C_{1-6}$ アルキル基、好ましくはメチル基、を表す。但し、この $R^1$ および $R^2$ が同時に水素原子を表すことはない。最も好ましくは $R^1$ および $R^2$ が同時にメチル基を表す場合である。

【0018】式 (I) において、 $n$ は0、1、または2

を表すが、好ましくは1を表す場合である。

【0019】本発明の好ましい態様によれば、カチオン性水溶性樹脂の平均分子量は300~10,000程度の範囲であるのが好ましく、より好ましくは400~5,000程度の範囲であり、最も好ましくは500~2,500の範囲である。

【0020】本発明の好ましい態様によれば、上記のカチオン性水溶性樹脂は、式 (I) で表される以外の単位を含んでなることができる。このような単位を含むことで、カチオン性水溶性樹脂の種々の特性を改善することができる。含むことのできる単位を与えるモノマーとしては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、スチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルアルコール、ビニルアミン、酢酸ビニル、アクリル酸またはアクリル酸エステル (例えば、低級アルキルエステル)、メタクリル酸またはメタクリル酸エステル (例えば、低級アルキルエステル)、アクロニトリル、メチルビニルエーテル、ビニルピロリドン、アリルアミン、ジアリルアミン、または二酸化硫黄が挙げられる。これらモノマーに由来する単位のカチオン性水溶性樹脂中の存在量は特に限定されないが、モル比で70%以下が好ましく、より好ましくは30%以下である。また、これら単位のカチオン性水溶性樹脂中での存在は、ブロックであっても、ランダムであってもよい。

【0021】また、本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインク組成物は、上記カチオン性水溶性樹脂以外の水溶性樹脂を含んでなることができる。そのような水溶性樹脂としては、ノニオン性水溶性樹脂が好ましく、例えば、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシエチルメタクリレート等のポリメタクリル酸ヒドロキシエテル、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール等が用いられる。これらの水溶性樹脂の添加によってインク組成物をさらに安定化させることができる。

【0022】本発明によるインク組成物に含まれるアルカリ可溶性の着色剤は、染料、顔料のいずれであってもよい。ここで、アルカリ可溶性とは、アルカリ性の媒体に溶解することを意味し、分子中に含まれる水溶性基が酸性または塩基性の解離性基、あるいは非解離性の官能基、さらにそれらを複数種含むものであっても良い。また、アルカリに溶解するのであれば酸性溶液に溶解する着色剤であってもよい。

【0023】着色剤の存在量は適宜決定されてよいが、例えばインク組成物全重量に対して0.5~20重量%の範囲で添加することが好ましい。この範囲にあることで、十分な光学濃度の印刷画像が実現でき、またインクジェット記録方式に適切な粘度に調整しやすいからである。

【0024】着色剤は、より好ましくは有機性の染料または有機性の顔料から選択される。これらは重量当たり

10

20

30

40

50

の発色濃度が高く、色彩が鮮やかなため適している。

【0025】染料は、水に溶解する有機性有色物質であり、カラーインデックスにおいて酸性染料、直接染料、反応染料、可溶性建染染料、または食品用色素に分類されているものが有用である。また、中性の水に不溶であってもアルカリ水に可溶であれば、カラーインデックスにおいて油溶染料、塩基性染料に分類される着色剤を用いることもできる。

【0026】顔料は、一般にカラーインデックスにおいて顔料に分類されるものから選ばれてよい。顔料は一般的に水に不溶の有機性有色物質とされるが、一部にはアルカリ可溶のものもあり、それらを利用することができる。

【0027】染料および顔料の例としては、黄色系としては、C. I. アシッドイエロー1、3、11、17、19、23、25、29、36、38、40、42、44、49、59、61、70、72、75、76、78、79、98、99、110、111、127、131、135、142、162、164、165、C. I. ダイレクトイエロー1、8、11、12、24、26、27、33、39、44、50、55、58、85、86、87、88、89、98、110、132、142、144、C. I. リアクティブイエロー1、2、3、4、6、7、11、12、13、14、15、16、17、18、22、23、24、25、26、27、37、42、C. I. フードイエロー3、4、C. I. ソルベントイエロー15、19、21、30、109、C. I. ピグメントイエロー23等が挙げられる。また、赤色系として、C. I. アシッドレッド1、6、8、9、13、14、18、26、27、32、35、37、42、51、52、57、75、77、80、82、85、87、88、89、92、94、97、106、111、114、115、117、118、119、129、130、131、133、134、138、143、145、154、155、158、168、180、183、184、186、194、198、209、211、215、219、249、252、254、262、265、274、282、289、303、317、320、321、322、C. I. ダイレクトレッド1、2、4、9、11、13、17、20、23、24、28、31、33、37、39、44、46、62、63、75、79、80、81、83、84、89、95、99、113、197、201、218、220、224、225、226、227、228、229、230、231、C. I. リアクティブレッド1、2、3、4、5、6、7、8、11、12、13、15、16、17、19、20、21、22、23、24、28、29、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、45、46、49、50、58、5

9、63、64、C. I. ソルバイズレッド1、C. I. フードレッド7、9、14、C. I. ピグメントレッド41、48、54、57、57、58、63、68、81等が挙げられる。また、青色系として、C. I. アシッドブルー1、7、9、15、22、23、25、27、29、40、41、43、45、54、59、60、62、72、74、78、80、82、83、90、92、93、100、102、103、104、112、113、117、120、126、127、129、130、131、138、140、142、143、151、154、158、161、166、167、168、170、171、182、183、184、187、192、199、203、204、205、229、234、236、249、C. I. ダイレクトブルー1、2、6、15、22、25、41、71、76、77、78、80、86、87、90、98、106、108、120、123、158、160、163、165、168、192、193、194、195、196、199、200、201、202、203、207、225、226、236、237、246、248、249、C. I. リアクティブブルー1、2、3、4、5、7、8、9、13、14、15、17、18、19、20、21、25、26、27、28、29、31、32、33、34、37、38、39、40、41、43、44、46、C. I. ソルバイズバットブルー1、5、41、C. I. バットブルー29、C. I. フードブルー1、2、C. I. ベイシックブルー9、25、28、29、44、C. I. ピグメントブルー1、17等が挙げられる。更に、黒色系として、C. I. アシッドブラック1、2、7、24、26、29、31、48、50、51、52、58、60、62、63、64、67、72、76、77、94、107、108、109、110、112、115、118、119、121、122、131、132、139、140、155、156、157、158、159、191、C. I. ダイレクトブラック17、19、22、32、35、38、51、56、62、71、74、75、77、94、105、106、107、108、112、113、117、118、132、133、146、154、168、171、195、C. I. リアクティブブラック1、3、4、5、6、8、9、10、12、13、14、18、C. I. ソルバイズバットブラック1、C. I. フードブラック2等が挙げられる。これらの着色剤は単独、あるいは複数種混合して用いることができる。

【0028】本発明によるインク組成物において、水は主溶媒である。水は、イオン交換水、限外濾過水、逆浸透水、蒸留水等の純水、または超純水を用いることができる。また、紫外線照射、または過酸化水素添加などにより滅菌した水を用いることにより、インク組成物を長

期保存する場合にカビやバクテリアの発生を防止することができるので好適である。

【0029】さらに本発明によるインク組成物は、塩基性物質を含んでなることができる。塩基性物質としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化ストロンチウム、水酸化ラジウム、水酸化ベリリウム、水酸化マグネシウム、アンモニア等の無機塩基、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、*tert*-ブチルアミン、ジブチルアミン、ジイソブチルアミン、イソプロピルアミン、*sec*-ブチルアミン、ペンチルアミン等のモノー、ジーあるいはトリー低級アルキルアミン類、3-エトキシプロピルアミン、または3-メトキシプロピルアミン等の低級アルキル低級ヒドロキシアルコキシアミン類、3-エトキシプロピルアミン、または3-メトキシプロピルアミン等の低級アルキル低級アルコキシアミン類、2-アミノエタノール、2-(ジメチルアミノ)エタノール、2-(ジエチルアミノ)エタノール、ジエタノールアミン、*N*-ブチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、またはトリイソプロパノールアミン等のモノー、ジーあるいはトリー低級ヒドロキシアルキルアミン類、イミノビスプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、メチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノプロパンジアミン、メチルイミノビスプロピルアミン等の有機アミンを挙げることができる。これら塩基性物質は、インク組成物中において、どのような組み合わせにおいても、カチオン性水溶性樹脂と着色剤を安定的に溶解させ、それを保持する作用を示す。例えば、カチオン性水溶性樹脂として酸付加塩物を用いた場合、アルカリ可溶性の着色剤が溶解しない場合があるが、これら塩基性物質を加えると、安定的に溶解できるようになる。

【0030】本発明によるインク組成物において、水溶性有機溶剤は溶質を溶解する能力を持つ媒体を意味し、蒸気圧が水より小さい水溶性の溶媒から選ばれるのが好ましい。その例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、2-ブテン-1, 4-ジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、グリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等の多価アルコール類、アセトニルアセトン等のケトン類、γ-ブチロラクトン、ジアセチン、リン酸トリエチル等のエステル類、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール等の低級アルコキシ低級アルコール類、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、チオジグリコール等が挙げられる。また、室温での形態が液体のもののみでなく、室温では固体であるが加熱溶解時に溶剤として機能するもの、水溶液あ

るいは他の溶剤と併用したときに溶剤として機能するものも含まれる。有機溶剤の蒸気圧が純水のそれよりも小さいことにより、インクジェットヘッド先端でインクの乾燥が進んでも、インク中の有機溶剤比率は低下することがなく溶解力は低下しないため、インクを安定に保持することができるので好ましい。

【0031】水溶性有機溶剤の量は適宜決定されてよいが、例えばインク全量に対して5~50重量%の範囲で添加されることがより好ましい。

【0032】さらに本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインク組成物は、次のような有機溶剤をさらに含んでなることができる。すなわち、本発明によるインク組成物は、イミダゾール、メチルイミダゾール、ヒドロキシイミダゾール、トリアゾール、ニコチンアミド、ジメチルアミノピリジン、ε-カプロラクタム、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、乳酸アミド、スルホラン、ジメチルスルホキシド、1, 3-プロパンスルトン、カルバミン酸メチル、カルバミン酸エチル、1-メチロール-5, 5-ジメチルヒダントイン、ヒドロキシエチルピペラジン、ピペラジン、エチレン尿素、プロピレン尿素、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、ジメチルスルホキシド、*N*-メチル-2-ピロリジノン、2-ピロリジノン、アセトアミド、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、*N*-メチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等を含んでなることができる。これら有機溶剤の添加によって、例えばインクを冷却した際にも析出が生じることがなく、またそのような環境下でも安定して印刷が実施できる。

【0033】本発明によるインク組成物には、さらに必要に応じてインクジェット記録用インクに一般的に用いられている助剤を添加することもできる。例えば、浸透促進剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、ヒドロトロピー剤、保湿剤、pH調整剤、防カビ剤、キレート剤、防腐剤、防錆剤等を添加することができる。また、インクを帯電するインクジェット記録方式に使用する場合は、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム等の無機塩類から選ばれる比抵抗調整剤を添加することができる。

【0034】浸透促進剤としては、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール等の低級アルコール類、エチレングリコールモノブチルエーテル等のセロソルブル類、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルグリコールエーテル等のカルビトール類、界面活性剤等を挙げることができる。

【0035】また、表面張力調整剤としては、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、グリセリン、ジエチレングリコール等のアルコール類、ノニオン、カチオン、アニオン、あるいは両性界面活性剤を挙げることができる。

【0036】また、ヒドロトロピー剤としては、尿素、アルキル尿素、エチレン尿素、プロピレン尿素、チオ尿素、グアニジン酸塩、ハロゲン化テトラアルキルアンモニウム等が好ましい。

【0037】保湿剤としては、グリセリン、ジエチレングリコール等を水溶性有機溶剤と兼ねるものとして添加することもできる。更に、マルチトール、ソルビトール、グルコノラクトン、マルトース等の糖類を添加することもできる。

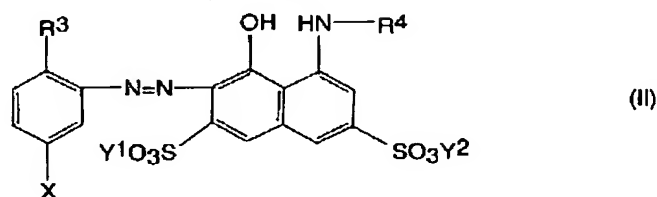
【0038】pH調整剤としては、上記の塩基性物質を 10 兼ねて用いることができる。

#### 【0039】インクセット

本発明によるインク組成物は、上記の通りカチオン性水溶性樹脂を含んでなる。一方、本発明の別の態様によれば、特にブラックインクに用いるアルカリ可溶性の着色剤が C. I. ダイレクトブラック 19、35、154、168、171、195、C. I. フードブラック 2 の\*

\*染料群から、イエローインクの着色剤が C. I. ダイレクトイエロー 50、55、86、132、142、144、C. I. アシッドイエロー 23 の染料群から、シアンインクの着色剤が C. I. ダイレクトブルー 86、87、199、C. I. アシッドブルー 9、249 の染料群から、さらにマゼンタインクの着色剤が C. I. ダイレクトレッド 9、227、C. I. アシッドレッド 52、289 および構造式 (II) で表される染料群から少なくとも一種類ずつ選ばれているインクセットが提供される。このインクセットを用いた場合、記録媒体によらずに耐水性に優れたフルカラー画像が得られる。この理由は定かではないが、ここに挙げた染料群は式 (I) の繰り返し単位を含んでなるカチオン性水溶性樹脂との静電的な相互作用が強く、耐水性が特に優れるものと思われる。

#### 【化 4】

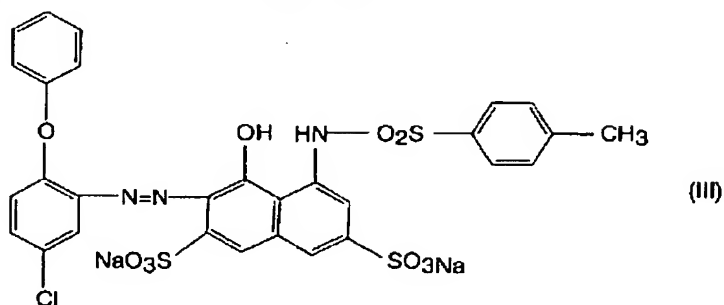


(上記式中、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、水素原子、C<sub>1-5</sub>アルキル基、アリール基、C<sub>1-5</sub>アルコキシ基、フェノキシ基もしくはその誘導体、トリアジン環もしくはその誘導体、カルボキシル基もしくはその塩、またはスルホニル基もしくはその誘導体を表し、Xは水素原子またはハロゲン原子を表し、Y<sup>1</sup>およびY<sup>2</sup>は、同一でも異なってもよく、アルカリ金属原子、アンモニウム、またはC※30

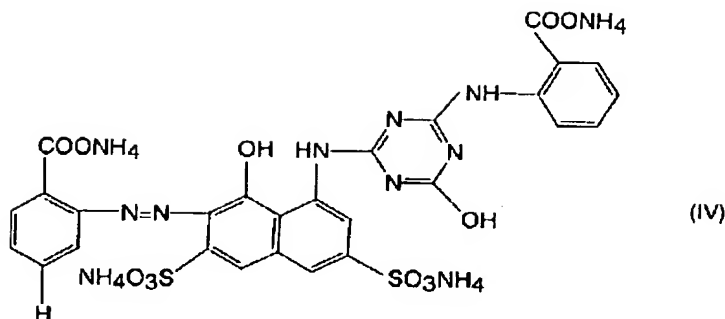
※<sub>1-5</sub>アルキルアンモニウムを表す。)

【0040】また、構造式 (II) で表される染料群のうち、好適には下記構造式 (III) で表される染料があり、これはカラーインデックスにおいて C. I. アシッドレッド 249 に分類される染料である。

#### 【化 5】



【0041】また、その他に下記構造式 (IV) で表され 40 【化 6】  
る染料も好適に用いられる。



【0042】また、本発明によるインク組成物と、アニオン性物質を含んだインク組成物とを組み合わせる用いることによって、二つのインク間の色間にじみの少ない画像を実現することができる。記録媒体上でこの二つのインク組成物が接触したとき、本発明によるインク組成物中のカチオン性水溶性樹脂と、アニオン性物質とが反応して析出物を生じ、それ以上の記録媒体上でのインク組成物の広がりを阻止するものと思われる。その結果、色間にじみの少ない画像が実現できるものと考えられる。

【0043】従って、本発明の別の態様によれば、第一のインク組成物として本発明によるインク組成物を、そして第二のインク組成物としてアニオン性物質を含んだインク組成物を含んでなるインクセットが提供される。

【0044】インクセットは、イエローインク、マゼンタインク、シアンインク、およびブラックインクとからなるのが一般的である。本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインク組成物をイエローインク、マゼンタインク、およびシアンインクとし、アニオン性物質を含んだインク組成物をブラックインクとするか、または本発明によるインク組成物をブラックインクとし、アニオン性物質を含んだインク組成物をイエローインク、マゼンタインク、およびシアンインクとするのが好ましい。

【0045】ここで、第二のインク組成物、すなわちアニオン性物質を含んでなるインク組成物は、基本的に、着色剤と、水溶性有機溶剤と、水と、アニオン性物質と、塩基性物質とを含んでなる。

【0046】本発明の好ましい態様によれば、アニオン性物質はアニオン性樹脂であることができる。アニオン性樹脂の好ましい例としては、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基、水酸基等のアニオン基を官能基として持ち、塩基性物質と塩を形成して水溶性となるものが挙げられる。具体的には、カルボキシメチルセルロース、ビスコースなどのセルロース誘導体、アルギン酸、アラビアゴム、トラガントゴム、リグニンスルホン酸などの天然高分子類、リン酸でんぷん、カルボキシメチルでんぷん塩などのでんぷん誘導体、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリビニル硫酸、ポリビニルスルホン酸、

縮合ナフタレンスルホン酸、エチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、アクリル酸エステル-アクリル酸共重合体、アクリル酸エステル-メタクリル酸共重合体、メタクリル酸エステル-アクリル酸共重合体、メタクリル酸エステル-メタクリル酸共重合体、スチレン-イタコン酸共重合体、イタコン酸エステル-イタコン酸共重合体、ビニルナフタレン-アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン-メタクリル酸共重合体、ビニルナフタレン-イタコン酸共重合体、フェノール樹脂およびこれらの共重合体等の合成高分子類等が挙げられる。

【0047】本発明において、この第二のインク組成物の着色剤は、上記のアニオン性樹脂で分散された顔料であることができる。

【0048】また、本発明の別の好ましい態様によれば、アニオン性物質として、アニオン性の官能基を表面に有する顔料を用いることができる。アニオン基が塩基性物質と塩を形成することにより、顔料粒子を水に分散させることができる。ここで、アニオン性の官能基とは、例えばスルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基等が挙げられる。アニオン性の官能基を表面に有する顔料はこれら官能基を顔料表面にグラフトさせることにより得ることができる。このような顔料として市販品を利用することも可能であり、その例としてはマイクロジェットCW-1、マイクロジェットCW-2（商品名、オリエント化学工業株式会社製）を挙げることができる。

【0049】塩基性物質は、本発明によるインク組成物の塩基性物質として列挙したものを利用することができる。

【0050】さらに、本発明によるインクセットを構成するアニオン性物質を含むインク組成物の他の成分は、上記した本発明によるインク組成物と基本的に同様であってよい。

【0051】

【実施例】以下の実施例において、特に断らないかぎり％は重量％である。

【0052】実施例1：ポリアリルアミン（PAA）塩酸塩の調製  
モノアリルアミン 57.1 g（1モル）に36％塩酸 101.4 g（1モル）を加え、59％のモノアリルアミ



ン塩酸塩水溶液を得た。ロータリーエバポレーターで67%まで濃縮し、ここへ2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)・2塩酸塩を0.01モル加え、50℃にて24時間重合した。重合終了後、精製し、乾燥して、PAAの塩酸塩を得た。収率は、90%であった。

#### 【0053】実施例2：PAA塩酸塩の脱塩酸調製

実施例1で得たPAAの塩酸塩10gを超純水90gに溶解し、あらかじめ水酸化ナトリウムでイオン交換したイオン交換樹脂(IRA900：オルガノ製)を用いて、酸部を除去した。得られた樹脂の平均分子量は5, 000であった。

#### 【0054】実施例3：低分子量PAAの調製

35%塩酸550g(5.3モル)中に、氷冷下5~10℃で攪拌しながらモノアリルアミン286g(5モル)を滴下した。滴下後、ロータリーエバポレータにより、減圧下・60℃にて水および塩化水素を除去し、白色結晶を得た。この結晶を、減圧下にて80℃で乾燥させ、モノアリルアミン塩酸塩485gを得た。この塩酸塩を熱分析(TG)で測定したところ、4.8%の水分を含んでいた。得られたモノアリルアミン塩酸塩から70%水溶液を調製し、この水溶液50gに、ラジカル開始剤2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)・2塩酸塩を0.01モル加え、さらに35%塩酸を25g追加した。その後、60℃下で40時間静置重合させた。重合終了後、系をアセトン(1900g)/メタノール(100g)の混合液に注入し、生じた沈殿を濾過した。このろ過ケーキを超純水に溶解し、あらかじめ水酸化ナトリウムでイオン交換したイオン交換樹脂(IRA900：オルガノ製)を用いて、酸部を除去し、平均分子量2, 000のPAAを得た。

#### 【0055】実施例4

ラジカル開始剤を倍量にしたこと以外は、実施例3と同様の操作を繰り返し、PAAを調製した。得られたPAAの平均分子量は900であった。

#### 【0056】実施例5

ラジカル開始剤を3倍量とし、モノアリルアミン塩酸塩水溶液濃度を50%とした他は、実施例3と同様の操作を繰り返し、PAAを調製した。得られたPAAの平均分子量は600であった。

#### 【0057】実施例6

ラジカル開始剤の添加量を4倍量とし、重合時間を80時間にした以外は、実施例3と同様の操作を繰り返し、PAAを調製した。得られたPAAの平均分子量は350であった。

【0058】さらに、同様の重合方法を繰り返し、種々の平均分子量の樹脂を得た。また、モノマーの塩として他の酸を使うことも可能であった。なお、以下の記載で、例えば、「PAA(Mw1, 500)」は平均分子量1, 500のフリータイプのポリアリルアミンを意味する。また、「PAA-R(Mw1, 500)」はPA

A(Mw1, 500)のN位にRを置換したフリータイプの樹脂を、「PAA-R, R'(Mw1, 500)」はPAA(Mw1, 500)のN位にRおよびR'を置換したフリータイプの樹脂を意味する。また、「PAA(Mw1, 500)の塩酸塩」はフリータイプのPAA(Mw1, 500)に塩酸が塩として付加されていることを意味する。さらに、以下の記載において、メチル基を「Me」、エチル基を「Et」、プロピル基を「Pr」と略記する。

#### 【0059】実施例7

実施例2で調製したPAA(Mw5, 000)の25%水溶液100gを30℃に保ちながら、この水溶液に90%蟻酸を90g滴下し、次いで35%ホルムアルデヒドを83g滴下した。滴下終了後、系を80℃になるまで徐々に昇温した。炭酸ガスが発生してきた。同温度で6時間放置し、気体の発生が止まったことを確認した。反応液をアセトン中に注ぎ、反応物を沈殿させた。沈殿を濾別し、乾燥させて、白色粉末を得た。収量は51.1gであった。CHNおよびプロトン-NMRより、PAA-Me, Me(Mw7, 400)の蟻酸塩であることを確認した。

#### 【0060】実施例8

実施例7で得た白色粉末20gを超純水80gに溶解し、あらかじめ水酸化ナトリウムでイオン交換したイオン交換樹脂(IRA900：オルガノ製)を用いて、蟻酸を除去し、PAA-Me, Me(Mw7, 400)を得た。

#### 【0061】実施例9

実施例5で調製したPAA(Mw600)の25%水溶液を100g用いた他は、実施例7と同様な組成と操作を繰り返し、白色粉末を得た。収量は33.2gであった。CHNおよびプロトン-NMRより、PAA-Me, Me(Mw890)の蟻酸塩であることを確認した。

#### 【0062】実施例10

実施例9で得た白色粉末20gを超純水80gに溶解し、あらかじめ水酸化ナトリウムでイオン交換したイオン交換樹脂(IRA900：オルガノ製)を用いて、蟻酸を除去し、PAA-Me, Me(Mw890)を得た。

#### 【0063】実施例11

実施例3で調製したPAA(Mw2, 000)の25%水溶液100gを30℃に保ちながら、90%蟻酸を45g滴下した。滴下終了後、35%ホルムアルデヒドを41.5g滴下した。滴下終了後、系を80℃になるまで徐々に昇温した。炭酸ガスが発生してきた。同温度で6時間放置し、気体の発生が止まったことを確認した。反応液をアセトン中に注ぎ反応物を沈殿させた。沈殿を濾別し、乾燥させて、白色粉末を得た。収量は42.5gであった。CHNおよびプロトン-NMRより、PA

A-Me (Mw 2,500) の蟻酸塩であることを確認した。

#### 【0064】実施例12

実施例11で得た白色粉末20gを超純水80gに溶解し、あらかじめ水酸化ナトリウムでイオン交換したイオン交換樹脂 (IRA900:オルガノ製) を用いて、蟻酸を除去し、PAA-Me (Mw 2,500) を得た。

#### 【0065】実施例13

実施例4で調製したPAA (Mw 900) の25%水溶液100gを30℃に保ちながら、50%酢酸水溶液を112g滴下した。滴下終了後、35%ホルムアルデヒドを83g滴下した。滴下終了後、系を80℃になるまで徐々に昇温した。炭酸ガスが発生してきた。同温度で6時間放置し、気体の発生が止まったことを確認した。反応液をアセトン中に注ぎ反応物を沈殿させた。沈殿を濾別し、乾燥させて、白色粉末を得た。収量は40.1gであった。CHNおよびプロトン-NMRより、PAA-Et, Et (Mw 1,750) の酢酸塩であることを確認した。

#### 【0066】実施例14

実施例13で得た白色粉末20gを超純水80gに溶解し、あらかじめ水酸化ナトリウムでイオン交換したイオン交換樹脂 (IRA900:オルガノ製) を用いて、酢酸を除去し、PAA-Et, Et (Mw 2,100) を得た。

#### 【0067】実施例15

実施例5で調製したPAA (Mw 600) の25%水溶液100gを30℃に保ちながら、50%酢酸水溶液を56g滴下した。滴下終了後、35%ホルムアルデヒドを41.5g滴下した。滴下終了後、系を80℃になるまで徐々に昇温した。炭酸ガスが発生してきた。同温度で6時間放置し、気体の発生が止まったことを確認した。反応液をアセトン中に注ぎ反応物を沈殿させた。沈殿を濾別し、乾燥させて、白色粉末を得た。収量は40.5gであった。CHNおよびプロトン-NMRより、PAA-Et (Mw 760) の酢酸塩であることを確認した。

#### 【0068】実施例16

実施例13で得た白色粉末20gを超純水80gに溶解し、あらかじめ水酸化ナトリウムでイオン交換したイオン交換樹脂 (IRA900:オルガノ製) を用いて、酢酸を除去し、PAA-Et (Mw 760) を得た。

#### 【0069】実施例17

実施例6で調製したPAA (Mw 350) の25%水溶液100gを30℃に保ちながら、90%蟻酸を45g、および50%酢酸水溶液を56g滴下した。滴下終了後、35%ホルムアルデヒドを93g滴下した。その後、さらに35%酢酸を96g滴下した。滴下終了後、系を80℃になるまで徐々に昇温した。炭酸ガスが発生してきた。同温度で6時間放置し、気体の発生が止ま

たことを確認した。反応液をアセトン中に注ぎ、反応物を沈殿させた。沈殿を濾別し、乾燥させて、白色粉末を得た。収量は38.0gであった。得た白色粉末全量を超純水150gに溶解し、あらかじめ水酸化ナトリウムでイオン交換したイオン交換樹脂 (IRA900:オルガノ製) を用いて、酢酸および蟻酸を除去した。CHNおよびプロトン-NMRより、PAA-Me, Et (Mw 610) であることを確認した。

【0070】実施例1~6で合成したポリアリルアミンに、カルボン酸を適宜選択し、実施例7~17の手法に準じて反応させることによって、所望の分子量を有するポリ (N-アルキルアリルアミン) またはポリ (N,N-ジアルキルアリルアミン) を合成することができた。

#### 【0071】実施例18: カラーインクセット1

実施例8で調製したPAA-Me, Me (Mw 7,400) の15%水溶液15gに、C. I. アシッドイエロー23を3g、グリセリンを8g、およびジエチレングリコールモノブチルエーテルを10g加え、さらに超純水を加えて総量を100gとし、イエローインク1を得た。また、前記染料をC. I. アシッドレッド13としてこれを2gに、またはC. I. アシッドブルー9としてこれを2gに変更した以外は上記と同様にして、マゼンタインク1およびシアンインク1を得た。これら三種のインクを合わせてカラーインクセット1とする。

#### 【0072】実施例19: カラーインクセット2

実施例12で調製したPAA-Me (Mw 2,500) の15%水溶液30gに、C. I. アシッドイエロー17を3.5g、ジエチレングリコールを3g、およびトリエチレングリコールモノブチルエーテルを7g加え、超純水を加えて総量を100gとし、イエローインク2を得た。また、前記染料をC. I. アシッドレッド1としてこれを3.5gに、またはC. I. ダイレクトブルー86としてこれを3.5gに変更した以外は上記と同様にして、マゼンタインク2およびシアンインク2を得た。これら三種のインクを合わせてカラーインクセット2とする。

#### 【0073】実施例20: カラーインクセット3

実施例14で調製したPAA-Et, Et (Mw 1,750) の20%水溶液25gに、ダイワI Jイエロー214HL (商品名、ダイワ化成株式会社製、C. I. ダイレクトイエロー86) を2g、チオグリコールを5g、ジエチレングリコールモノブチルエーテルを5g、N-メチルイミダゾールを15g、およびサーフィノール465 (商品名、エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社製) を1gを加え、超純水を加えて総量を100gとし、イエローインク3を得た。また、前記染料を、パラチンファーストピンク-BNIとしてこれを6gに、またはプロジェクトファーストシアン1としてこれを3gに変更した以外は上記と同様にして、マゼンタイ

ンク 3 およびシアンインク 3 を得た。これら三種のインクを合わせてカラーインクセット 3 とする。

【0074】実施例 2.1：カラーインクセット 4  
カチオン性水溶性樹脂として PAA-Me, Me (Mw 890) の 20% 水溶液を用いてこれを 15 g に、グリセリンをマルチトールに変更した以外は、実施例 18 と同様に、イエローインク 4、マゼンタインク 4、およびシアンインク 4 を調製した。これら三種のインクを合わせてカラーインクセット 4 とする。

【0075】実施例 2.2：カラーインクセット 5  
実施例 16 で調製した PAA-Et (Mw 760) の 20% 水溶液 25 g に、MY123 (商品名、有本化学製) を 3 g 溶解し、カチオン性水溶性樹脂-染料水溶液を調製した。この水溶液に、チオジグリコールおよびジエチレングリコールモノエチルエーテルを各々 10 g ずつ加え、さらに超純水を加えて総量を 100 g とし、イエローインク 5 を得た。また、前記染料を、サビニルピンク 6 BLS (商品名、クラリアントジャパン製) としてこれを 3.2 g に、またはバリファーストブルー 1605 としてこれを 3 g に変更した以外は上記と同様に、マゼンタインク 5 およびシアンインク 5 を調製した。これら三種のインクを合わせてカラーインクセット 5 とする。

【0076】実施例 2.3：ブラックインク 1 およびカラーインクセット 6

実施例 9 で調製した PAA-Me, Me (Mw 890) の蟻酸塩を用い、これの 25% 水溶液 12 g に、C. I. ダイレクトブラック 195 を 6 g、さらに水酸化カリウムを 0.7 g、グリセリンを 10 g、ジエチレングリコールモノブチルエーテルを 10 g、およびノニオン性界面活性剤サーフィノール 465 を 0.8 g 混合し、超純水を加えて総量を 100 g とし、ブラックインク 1 を得た。また、前記染料を C. I. ダイレクトイエロー 132 としてこれを 2.5 g に、または C. I. アシッドレッド 249 としてこれを 2 g に、または C. I. ダイレクトブルー 199 としてこれを 4 g に変更した以外は上記と同様に、イエローインク 6、マゼンタインク 6、およびシアンインク 6 を調製した。これら三種のインクを合わせてカラーインクセット 6 とする。

【0077】実施例 2.4：ブラックインク 2  
スチレン-アクリル酸共重合体 (商品名：ジョンクリル 679, Mw 7,000, 酸価 200, ジョンソンポリマー株式会社製) 8 g を、超純水 1,200 g にトリエタノールアミンを 22 g、水酸化カリウムを 1.7 g 溶解させた水溶液に配合し、70℃下で攪拌溶解させた。この混合物に着色剤としてカーボンブラックのファーンズブラックを 50 g 加え、プレミキシング後、アイガーミルで 10 時間分散して分散液を調製した。分散ボールとしてはジルコニアを使用した。得られた分散液に、グリセリンを 120 g 添加して、ブラックインク 2 を得

た。インク中のカーボンブラックの平均粒径は 160 nm であった。

【0078】実施例 2.5：ブラックインク 3  
酸性基処理カーボンブラック (商品名：マイクロジェット CW-1、オリエント化学製) 100 g を、攪拌下で超純水 400 g に添加して分散液を得た。この分散液に、最終のインク組成が、カーボンブラックが 8%、グリセリンが 10%、トリエチレングリコールモノブチルエーテルが 10%、サーフィノール 465 が 1%、2-ジメチルアミノエタノールが 1% および残余水となるよう各成分を添加して、ブラックインク 3 を得た。インク中のカーボンブラックの平均粒径は 75 nm であった。

【0079】比較例 1：カラーインクセット 7  
PAA-Me, Me (Mw 7,400) を使用しないこと以外は実施例 18 と同様に、イエローインク 7、マゼンタインク 7、およびシアンインク 7 を得た。これら三種のインクを合わせてカラーインクセット 7 とする。

【0080】比較例 2：カラーインクセット 8  
PAA-Et, Et (Mw 1,750) を PAA-H (商品名、フリータイプのポリアリルアミン、Mw 100,000, 日東紡績株式会社製) に変更した以外は実施例 20 と同様に、イエローインク 8、マゼンタインク 8、およびシアンインク 108 を得た。このインクの粘度は全て 10 mPa・s であった。これら三種のインクを合わせてカラーインクセット 8 とする。

【0081】比較例 3：カラーインクセット 9  
PAA-Et (Mw 760) を SP-200 (商品名、ポリエチレンイミン、株式会社日本触媒製) に変更した以外は実施例 22 と同様に、イエローインク 9、マゼンタインク 9、およびシアンインク 9 を得た。これら三種のインクを合わせてカラーインクセット 9 とする。

【0082】インク組成物の性能評価試験  
上記で調製したインク組成物を以下の方法で評価した。なお、プリンタとして、インクジェット記録方式プリンタ (セイコーエプソン株式会社製：カラープリンタ MJ-5000C) を改良したものをを用いた。また、インクは、5 μm フィルターで濾過してから評価に用いた。

【0083】評価試験 1：耐水性  
記録媒体として A4 サイズの普通紙 (商品名：ゼロックス P、富士ゼロックス株式会社製) 上に 3.5 cm (非記録部分) おきに 1.5 cm 幅のブラック、イエロー、マゼンタ、シアン、レッド、グリーンおよびブルーのフルベタ印刷を行なった。記録物を 1 時間自然放置した後に、水 500 ml に 1 時間浸漬した。浸漬後、24 時間自然乾燥し、非記録部のインク移り濃度および記録部のインク残りを目視で評価した。その結果を次の基準で評価した。  
評価 A：非記録部は全く着色していない。記録部にも変化はない。

評価B：非記録部がわずかに着色しているインクがある。

評価C：被記録部にインクの付着が目立つ。記録部に濃度低下がある。

#### 【0084】評価試験2：ブリード

評価試験1と同様の記録媒体とプリンタを用い、実施例および比較例で調製したブラックインクとカラーインクセットを各々組み合わせてフルカラー画像を印刷した。そして、画像のブラックインクで印刷した部分のにじみ具合を目視で観察した。その結果を次の基準で評価した。

評価A：紙上とカラー印刷上とのいずれにもにじみが認められない。

評価B：紙上でにじみは認められないが、カラー印刷上でわずかににじみが認められる。

\*

カラーインクセット	ブラックインク	耐水性	ブリード	環境安定性
1	2	A	A	A
2	2	A	A	A
3	3	A	A	A
4	3	A	A	A
5	3	A	A	A
6	1	A	C	A
7	2	C	B	A
8	—	—(*1)	—(*1)	A
9	3	A	A	C

表中、

\*1：約50%のノズルからインクが吐出せず、30%のノズルからは飛行曲がりが発生し、良好な印刷物が得られなかった。従って、耐水性評価およびブリード評価を行えなかった。

\*評価C：紙上とカラー印刷上とのいずれかにおいてややにじみが認められる。

評価D：紙上とカラー印刷上とのいずれかまたは双方においてにじみが目立つ。

#### 【0085】評価試験3：環境安定性

インクを封入した容器を、60℃で1日放置、その後-30℃で1日放置を繰り返すサイクルに10回曝露した。その後、析出物の発生、インクの変色の発生を目視で観察した。その結果を次の基準で評価した。

評価A：変化なし。

評価B：析出物または変色が観察された。

評価C：顕著な析出物または変色が観察された。

【0086】以上の結果は、次の表に記載の通りであった。